BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS DER

DIPHENYLAETHER

UND EINIGER ANALOGA.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL MAEHLY

AUS BASEL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS DER

DIPHENYLAETHER

UND EINIGER ANALOGA.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

PAUL MAEHLY

AUS BASEL.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0150

MEINEN LIEBEN ELTERN

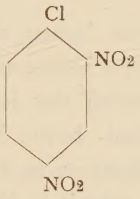
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Nietzki in Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, dem obgenannten Forscher, für die bewährten Ratschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit stets zu teil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

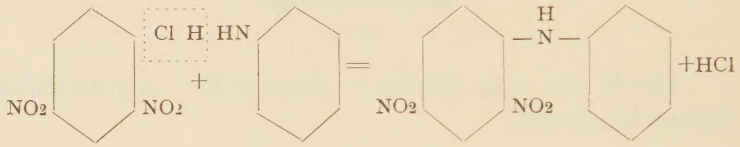
Durch das von Clemm[1]) dargestellte, asymmetrische Dinitrochlorbenzol,



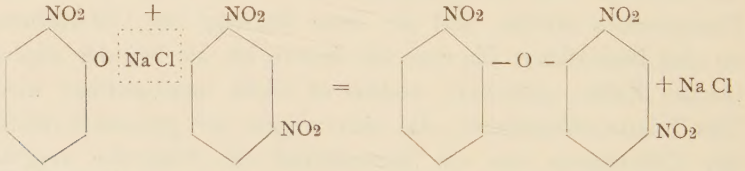
ist man seither auf relativ leichte Weise zu einer grossen Zahl interessanter Körper gelangt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass das Chloratom eine grosse Beweglichkeit besitzt, und unter Salzsäureabspaltung leicht austauschbar ist gegen Amine und Phenole, überhaupt gegen Körper, die ein leicht substituierbares Wasserstoffatom besitzen. Es ist bekannt, dass in dem Chlorbenzol, als Monosubstitutionsprodukt, das Chloratom sehr fest an den Benzolkern gebunden ist; allein durch den Eintritt von Nitrogruppen wird der Säurecharakter des Phenylrestes erhöht, und die feste Bindung des Chloratomes an den Benzolkern, die eine viel festere ist, als bei der aliphatischen Reihe, gelockert, sodass es leicht austauschbar wird. Das Trinitrochlorbenzol, das sich wegen der grossen Labilität des Chloratoms wie ein Säurechlorid der Fettreihe verhält, und deshalb auch den Namen Pikrylchlorid erhalten hat, reagiert noch viel leichter als das Dinitrochlorbenzol.

[1]) Berichte III, 126.

Lässt man nun solche chlorierte Nitrobenzole auf Amine einwirken, so gelangt man zu Diphenylaminderivaten, und schon i. J. 1870 haben Clemm [1]) durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Anilin, und später Willgerodt [2]) durch Kochen von alkoholischer Anilinlösung und 2 : 4 Dinitrochlorbenzol solche Körper dargestellt. Der chemische Vorgang kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



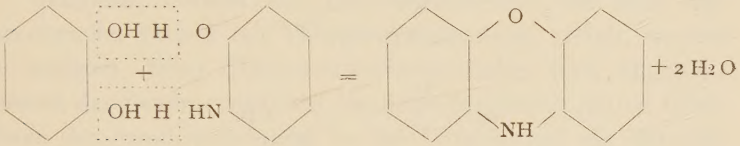
Analog den Aminen lassen sich auch Alkohole und Phenole mit Di- und Trinitrochlorbenzol kondensieren, indem das Chlor mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe als Salzsäure austritt, und der Alkohol- bezw. Phenolrest an die Stelle des Chors tritt, unter Bildung von Phenylalkyl- oder Diphenyläthern. Solche Körper erhielt C. Willgerodt [3]) schon i. J. 1879, indem er Dinitrochlorbenzol auf Kaliumalkoholat resp. Phenolkalium einwirken liess. Während nun diese Umwandlung sehr leicht von statten geht, ist die Kondensation mit substituierten Phenolen eine schwierigere, sodass Willgerodt und Hüetlin [4]) sich veranlasst sahen, dieselbe unter Druck bei einer Temperatur von 150°—160° vorzunehmen, um zu den gewünschten Körpern zu gelangen. Die Umsetzung ist ganz analog derjenigen der Amine, und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



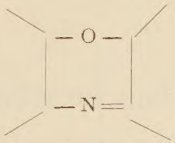
[1]) Berichte III, 128.
[2]) Berichte IX, 977.
[3]) Berichte XII, 763.
[4]) Berichte XVII, 1764.

Vorliegende Arbeit hatte nun den Zweck, solche, und analoge Körper, und insbesondere deren Reduktionsprodukte darzustellen und näher zu untersuchen, um vielleicht durch Oxydation zu Körpern zu gelangen, welche ähnlich wie die Azine konstituiert sind, nur an der Stelle des einen Bindestickstoffes ein Sauerstoffatom besitzen.

Solche Körper sind unter den Namen Oxazime und Oxazone bekannt, und sind Derivate des Phenoxazins, das durch Erhitzen von Brenzcatechin mit ortho-Amidophenol dargestellt wird.



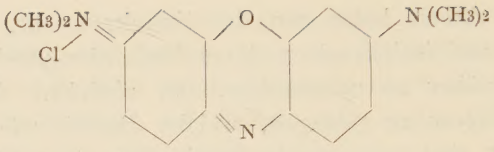
Die Oxazime und Oxazone sind Chinonimidfarbstoffe, mit der als Chromophor charakteristischen 5 wertigen Gruppe



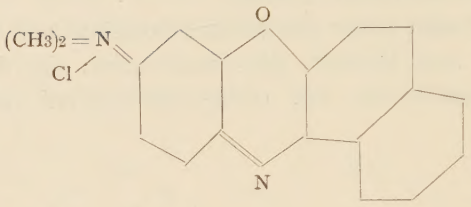
Der Name »Oxazime« kommt denjenigen Körpern zu, welche die Chinonimidgruppe besitzen, während für diejenigen mit dem Chinonsauerstoff der Name »Oxazone« gebräuchlich ist.

Allein nach dieser Seite hin gelangte ich zu keinen Resultaten, da die para Stelle zum Bindestickstoff bei allen meinen Körpern (— mit einer einzigen Ausnahme, wie wir später sehen werden —) unbesetzt ist, und also keine Chinonbindung, welche den Farbstoff bedingt, eintreten konnte.

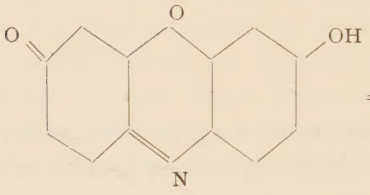
Alle bis jetzt dargestellten Oxazime und Oxazone haben die para Stelle zum Brückenstickstoff besetzt, wie z. B. an folgenden Konstitutionsformeln zu ersehen ist:



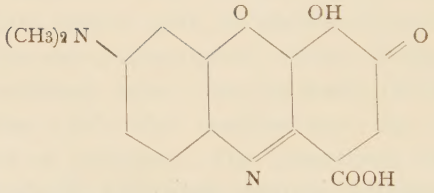
= Capriblau,



= Meldolablau,



= Resorufin,

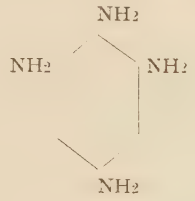


= Gallocyanin,

u. a. m. und alle meine Versuche zeigten zur Genüge, dass zur Bildung eines solchen Farbstoffes die besagte para Stelle durch eine Amido- oder Hydroxylgruppe besetzt sein muss.

Ich gelangte jedoch zu einer Reihe neuer Körper, welche zur Kenntnis der Diphenyläther und deren Analoga etwas beitragen werden, und welche einen neuen Beweis für die Mannigfaltigkeit der, durch das grosse Reaktionsvermögen des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols und des Pikrylchlorids dargestellten Körper, liefern.

Zum Schlusse gelangte ich ganz unvermutet zu einer Synthese des, kurze Zeit vorher in demselben Laboratorium von H. Hagenbach [1]) durch Reduktion des Pikramids dargestellten, unsymmetrischen Tetramidobenzols.



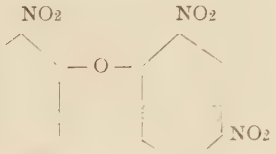
Während Clemm sein Dinitrochlorbenzol aus dem entsprechenden Phenol mit Phosphorpentachlorid erhielt, werden die meisten dieser Chlorsubstitutionsprodukte jetzt allgemein mittelst der Sandmeyer'schen Methode dargestellt, durch Überführen der Amidoverbindung in den Diazokörper mit Natriumnitrit und Kochen desselben mit Kupferchlorürlösung.

Nach dieser Methode stellte ich mir ca. 1 kg. 2 : 4 Dinitrochlorbenzol dar, wobei ich beinahe die theoretische Ausbeute erhielt.

---

2 : 4 Dinitrochlorbenzol und o. Nitrophenol.

Trinitrodiphenyläther.



Dieser Körper wurde schon i. J. 1884 von Willgerodt und Hüetlin [2]) aus alkoholischen Lösungen von Dinitrochlorbenzol und o. Nitrophenolkalium in Röhren unter Druck bei

---

[1]) Inaug.-Dissert. 1897.

[2]) Berichte XVII, 1764.

150—160° dargestellt. Allein, da man auf diese Weise immer nur verhältnismässig kleine Mengen aufeinander einwirken lassen kann, so probierte ich die Kondensation im offenen Kolben, am Rückflusskühler zu bewerkstelligen, was mir auch gelang.

50 gr. o. Nitrophenol wurden in heissem Alkohol gelöst, und eine alkoholische Lösung von 8,3 gr. Natrium (die genau berechnete Menge zur Bildung des Phenolates) zugegeben. Sofort färbt sich die gelbe Lösung prachtvoll rot, unter Ausscheidung roter Nadeln von o. Nitrophenolnatrium. Nach Hinzufügung von 73 gr. Dinitrochlorbenzol wird das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Es ist vorteilhaft, den Kolben nicht mehr als halb zu füllen, da nach einigem Kochen bald ein heftiges Stossen beginnt, trotz aller Siedeerleichterer. Erst als ich einen dauernden Kohlensäurestrom durch das Gemisch leitete, wurde das lästige Stossen, das manchmal so stark wurde, dass es den Kolben zu zertrümmern drohte, abgeschwächt. Die Flüssigkeit wird immer heller, und die roten Nadeln gehen in gelbe über, die sich mit dem ausgeschiedenen Kochsalz am Rande und am Boden des Gefässes festsetzen. Nach etwa sechsstündigem Kochen ist die Reaktion beendet, und der Kolbeninhalt wurde heiss in ein Becherglas gegossen und erkalten gelassen. Nun wurden die hellen Kristallnadeln abgesogen und mit kochendem Wasser ausgewaschen, um sie von Kochsalz, unverändertem Nitrophenolnatrium und Dinitrochlorbenzol, welch letzteres in heissem Wasser schmilzt und in das Filtrat übergeht, zu reinigen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, erhält man das Kondensationsprodukt in fast farblosen, gelblichen Nadeln.

Triamidodiphenyläther.

Der mit konz. Salzsäure angeschlämmte, gepulverte Trinitrodiphenyläther wurde in kleinen Portionen in eine Mischung der fünffachen Menge konz. Salzsäure, der ca. dreifachen Menge Zinnchlorür und metall. Zinn eingetragen. Am Anfange geht die Reduktion sehr langsam von statten, und man thut gut, den Kolbeninhalt etwas zu erwärmen, bis die Reaktion im Gange ist; doch soll die Temperatur dann nicht über 30° gehen, da bei hoher Temperatur die Reduktion eine stürmische, und der Reduktionskörper verschmiert wird. Aus der auf diese Weise erhaltenen Reduktionslösung von heller, gelblicher Farbe, konnte trotz vieler Versuche kein Zinndoppelsalz erhalten werden. Ich dampfte deshalb, zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure, die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ein, nahm den Rückstand mit ziemlich viel Wasser auf, um durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn zu fällen. Nach dem Abfiltrieren des Zinnsulfides wurde die Flüssigkeit zuerst auf freier Flamme, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes, nachher auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, da das Chlorhydrat auch in konzentrierter Salzsäure äusserst leicht löslich ist. Auf diese Weise erhielt ich ein nur ganz schwach gefärbtes, ziemlich hygroskopisches salzsaures Amidoprodukt, das wegen seiner grossen Löslichkeit in Salzsäure nicht umkristallisiert werden konnte.

Ich löste den Körper in wenig Wasser, und gab in der Kälte tropfenweise Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu, worauf die freie Base sofort als weisser, käsiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, und aus viel heissem Wasser umkristallisiert wurde. Die Base schmilzt unter Wasser, fällt aus der heissfiltrierten Lösung zuerst milchig aus, und erst beim Erkalten bilden sich schöne, schwachgefärbte, durchsichtige Kristalle, die nach Reinigung mit Tierkohle und mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser völlig weiss erhalten wurden. Der Körper, der einen Schmelzpunkt von 116° C.

zeigte, und sich beim Trocknen bei 100° oberflächlich etwas färbte, wurde der Elementaranalyse unterworfen, deren Zahlen mit genügender Sicherheit auf den Triamidodiphenyläther

$$C_6H_4 \cdot NH_2 — O — (NH_2)_2 \cdot C_6H_3$$

wiesen.

1) 0,2484 gr. Substanz lieferten bei 10° C. und 729,5 mm. Druck 43,6 cm.³ N.

2) 0,1930 gr. Substanz ergaben bei 15° C. und 732 mm. Barometerdruck 34 cm.³ N.

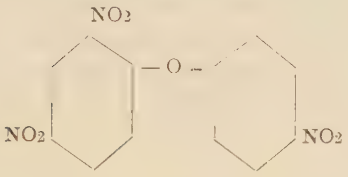
3) 0,2120 gr. Substanz lieferten 0,5229 gr. Kohlensäure, und 0,1220 gr. Wasser.

Berechnet für		*Gefunden.*	
$C_{12}H_{13}N_3O$	I.	II.	III.
C = 66,92%	—	—	67,26%
H = 6,04%	—	—	6,39%
N = 19,53%	20,16%	19,85%	

Die Oxydationsversuche, die ich mit diesem Körper anstellte, führten, wie aus der Einleitung zu ersehen ist, zu keinem Resultate. Ich erhielt zwar durch Kochen der alkalischen Lösung mit Weldonschlamm oder Braunstein eine in Wasser unlösliche, in Alkohol mit schmutzig brauner Farbe sich lösende, dunkelbraune Masse, und mit Eisenchlorid in saurer Lösung, einen flockigen, violetroten Niederschlag, der sich in Essigäther mit derselben Farbe löste; allein es konnten keine Kristalle erhalten werden, weshalb ich mich nach vielen vergeblichen Versuchen nicht weiter mit dem Körper befasste.

Dinitrochlorbenzol und p. Nitrophenol.

Dinitrophenyl p. Nitrophenyläther.



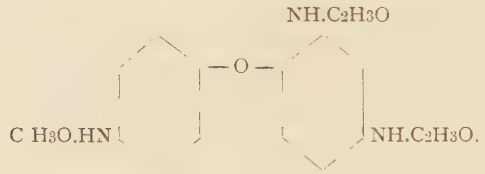
Diesen schon von Wilgerodt durch Erhitzen unter Druck gewonnenen, bei 114° schmelzenden Phenyläther, stellte ich auf dieselbe Weise, wie den eben beschriebenen ortho Körper, durch Kochen der Komponenten, dar. Dabei ist zu bemerken, dass die Reaktion einen viel rascheren Verlauf nahm, und dass schon nach zirka 2 Stunden die Umsetzung vollendet war. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie.

Zur Reduktion wurde folgendes Verfahren als am zweckmässigsten befunden:

In ein Gemisch von 500 cm³ alkoholischer Salzsäure, genügend Zinnchlorür und Zinn, wurden langsam in kleinen Portionen 50 gr. des Nitrokörpers, den ich vorher fein zerrieben und mit konz. Salzsäure angeschlämmt hatte, eingetragen. Zur Einleitung der Reduktion muss man etwas erhitzen, wenn aber dieselbe im Gange ist, ist es von Vorteil, die Temperatur möglichst niedrig zu halten; denn je kälter man reduzierte, desto besser und reiner fiel das Zinndoppelsalz aus. Nachdem alles eingetragen ist, lässt man ca. $^1/_2$ Tag stehen, leitet dann in der Kälte Salzsäuregas ein, worauf das Zinnsalz in derben, weissen Kristallen ausfällt. Dieselben wurden abgesogen und abgepresst, um möglichst viel Salzsäure zu entfernen. Es ist vorteilhaft, die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes vor dem Schwefelwasserstoffeinleiten zu erhitzen; denn in der Wärme fällt das Schwefelzinn in glänzenden, kristallinisch aussehenden Schüppchen aus, die viel leichter zu filtrieren sind, als das in der Kälte gebildete, äusserst fein

zerteilte, amorphe Zinnsulfid. Die filtrierte, völlig zinnfreie Lösung wird nun zuerst auf freier Flamme, nachher auf dem Wasserbade abgedampft, da auch in konzentrierter Salzsäure das Reduktionsprodukt löslich ist. Dabei färbte es sich aber dunkel; doch es gelang mir durch Kochen mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol zu einem ziemlich weiss aussehenden Salze zu gelangen. Da sich dasselbe jedoch zum Analysieren nicht eignete, stellte ich zu diesem Behufe das Acetylprodukt dar.

Triacetyltriamidodiphenyläther.



Das auf dem Wasserbade getrocknete salzsaure Salz des Reduktionsproduktes wurde mit der gleichen Menge Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann auf Eis gegossen, wobei das Acetylprodukt als ziemlich schmierige Masse ausfiel. Zur Zerstörung des unveränderten Essigsäureanhydrids kochte ich das Gemisch einige Zeit, und liess dann erkalten. Das Öl kristallisierte nach längerem Stehenlassen. Zur Reinigung wurde der Körper mehreremale in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig mit Tierkohle gekocht, bis ich schliesslich feine weisse Nadeln erhielt, deren Schmelzpunkt bei 250° liegt, die in Alkohol und Eisessig löslich, in Äther unlöslich sind. Am besten kann der Körper aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig, welchem man Wasser bis zur leichten Trübung zufügt, umkristallisiert werden. Die Elementaranalyse des bei 120° getrockneten Produktes stimmte auf ein Triacetylprodukt.

1) 0,2147 gr. Substanz lieferten bei 23° C. und 741,5 mm. Luftdruck 23,9 cm.³ N.

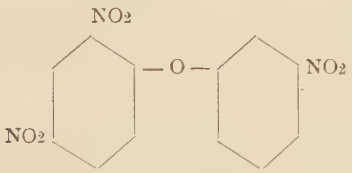
2) 0,1948 gr. Substanz lieferten bei 14° C. und 740 mm. Druck 21 cm.³ Stickstoff.

3) 0,1880 gr. Substanz gaben 0,0982 gr. Wasser und 0,4356 gr. Kohlensäure.

Berechnet für		*Gefunden:*	
$C_{18}H_{19}O_4N_3$	I.	II.	III.
C = 63,34%	—	—	63,18%
H = 5,57%	—	—	5,80%
N = 12,31%	12,58%	12,54%	

Dinitrochlorbenzol und m. Nitrophenol.

Dinitrophenyl m. Nitrophenyläther.



Zur Darstellung des Kondensationsproduktes von Dinitrochlorbenzol mit meta Nitrophenol, musste ich mir letzteres selbst darstellen aus m. Nitranilin, durch Diazotieren und Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Diazogruppe in das Hydroxyl übergeführt wird. Durch Extraktion mit Äther erhält man das m. Nitrophenol sehr rein. Aus 50 gr. m. Nitranilin wurden 40 gr. m. Nitrophenol erhalten.

Molekulare Mengen m. Nitrophenol und Natrium, in Alkohol gelöst, wurden zu einer heissen alkoholischen Lösung der berechneten Menge Dinitrochlorbenzol gebracht, und kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktion tritt bald ein, unter Ausscheidung von Kochsalz und

hellgelben Nadeln. Nach zirka einer halben Stunde war die Kondensation beendet. Nach dem Erkalten wurde der Kristallbrei abgesogen und mit heissem Wasser ausgewaschen, aus Alkohol oder Eisessig mehreremale umkristallisiert, bis fast farblose, gelbliche, nadelartige Prismen erhalten wurden, die den Schmelzpunkt 137° zeigten. Der Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Chloroform und Aceton, in Äther hingegen fast unlöslich. Die Elementaranalyse des gepulverten, bei 100° getrockneten Körpers bestätigte obige Formel.

1) 0,2255 gr. Substanz gaben 0,0629 gr. H_2O und 0,3903 gr. CO_2.
2) 0,2162 gr. Substanz lieferten bei 24° C. und 745 mm. Barometerstand 26,4 $cm.^3$ N.

Berechnet für	*Gefunden:*	
$C_{12}H_7O_7N_3$	I.	II.
C = 47,21%	47,19%	—
H = 2,30%	3,09%	—
N = 13,77%	—	13,91%

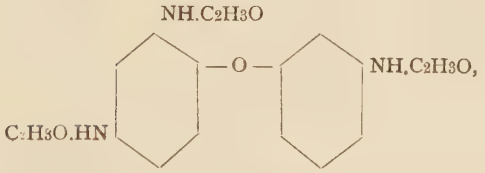
Gegen Säuren verhält sich der Körper indifferent, wie seine Isomeren. Das m. Nitrophenol reagiert am leichtesten auf Dinitrochlorbenzol, das ortho-Produkt am schwersten.

Reduktionsprodukt.

Das fein zerriebene Pulver wurde mit Salzsäure angeschlämmt und auf die gleiche Weise reduziert wie die Isomeren. Es tritt von selbst starke Erwärmung ein, weshalb hie und da Kühlung nötig ist. Ein Zinndoppelsalz konnte nicht isoliert werden. Die Reduktionslösung musste deshalb auf dem Wasserbade möglichst stark eingeengt werden zur Vertreibung der Salzsäure. Aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten, stark eingedampften Lösung fällt beim Erkalten das salzsaure Salz des Amidokörpers in ziemlich farblosen Nadeln aus, die

aus Alkohol, dem man einige Tropfen Salzsäure zugeben muss, umkristallisiert werden. Da sich jedoch solche Chlorhydrate zum Analysieren nicht gut eignen, weil sie beim Trocknen fast immer Salzsäure verlieren, so stellte ich auch hier wieder das Acetylprodukt dar.

Diacetyl-2:4-diamidophenyl-acetyl-metamidophenylæther.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 5 gr. salzsaures Amidoprodukt, 5 gr. wasserfreies Natriumacetat und ca. 20 gr. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade digeriert, worauf ziemlich bald starke Reaktion eintritt und das Gemisch ins Kochen kommt. Nach einiger Zeit wird der Inhalt des Kölbchens auf Eis gegossen, wodurch sich das Acetylprodukt als ölige Masse zu Boden setzt, und nach etwa zweitägigem Stehen in mehr oder weniger gefärbten Nadeln kristallisiert. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den öligen Rückstand in einer offenen Schale mehreremale mit Alkohol übergiesst und unter Rühren jeweilen zur Trockene verdampft. Auf diese Weise erhält man binnen kurzer Zeit ein kristallinisches Pulver. Aus heissem Wasser umkristallisiert, und mit Tierkohle gekocht, erhält man feine, weisse Nadeln, die einen Schimmer ins rötliche zeigen, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt, und welche sich in Wasser, Alkohol und Eisessig lösen.

Die Elementaranalyse, der ich diesen bei 100° getrockneten Körper unterwarf, ergab Zahlen, die für das vorliegende Triacetylderivat stimmten.

1) 0,2298 gr. Substanz ergaben bei 20° C. und 741,5 mm. Druck 26,4 cm.³ N.

2) 0,2134 gr. Substanz lieferten bei 28° C. und 744 mm. Druck 25 cm.³ N.

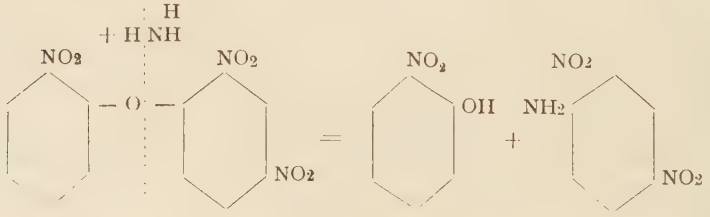
3) 0,1787 gr. Substanz gaben 0,0972 gr. Wasser, und 0,4146 gr. Kohlensäure.

4) 0,1773 gr. Substanz gaben bei 17° C. und 731 mm. Druck 20 cm.³ Stickstoff.

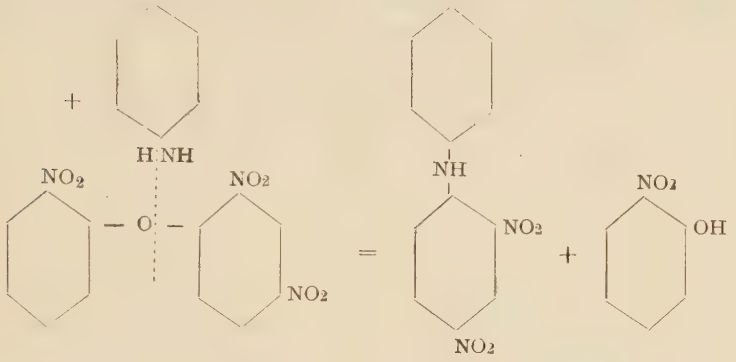
Berechnet für			*Gefunden:*	
$C_{18}H_{19}O_4N_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 63,34%	—	—	63,26%	—
H = 5,57%	—	—	6,04%	—
N = 12,31%	13,10%	13,05%	—	12,82%

Alle drei bisher beschriebenen Diphenyläther sind gegen Säuren sehr beständig; denn obschon dieselben nur in ganz konzentrierten Salzsäurelösungen und nur in der Wärme reduziert werden konnten, trat doch keine Spaltung der Molekel ein. Anders dagegen verhalten sich die Körper gegen Alkalien. Wenn man z. B. 2 : 4 Dinitrophenyl o. Nitrophenyläther mit Ammoniak und Alkohol einige Zeit kocht, so tritt Spaltung ein. Einerseits wird das Phenol wieder regeneriert, und andererseits tritt der Ammoniakrest unter Bildung von Dinitranilin (2 : 4 : 1) in den Kern ein.

Der Vorgang kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Mit Anilin gekocht entsteht Dinitrodiphenylamin nach der Gleichung:



Dinitrochlorbenzol und Dimethyl m. amidophenol.

Dinitrophenyl-dimethylmetamidophenyläther.

7,7 gr. metall. Natrium
46 gr. Dimethylmetamidophenol und
68 gr. 2 : 4 Dinitrochlorbenzol

wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Da sich das Reaktionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 75° liegt, als dunkle, ölige Masse, vermischt mit dem ebenfalls ausgeschiedenen Kochsalz fest zu Boden setzt, und ein lästiges Stossen verursacht, so ist es von Vorteil, gleich von Anfang an durch eine Glasröhre, die bis auf den Boden des Kolbens reicht, einen ziemlich starken Kohlensäurestrom durchzuleiten. Auf diese Weise war nach halbstündigem Kochen die Umsetzung vollendet. Der Kolbeninhalt muss noch heiss in ein Becherglas gebracht werden. Nach eintägigem Stehenlassen wird die Mutterlauge von dem Rückstande, der zum grösseren Teile aus dem nun fest gewordenen Öle, einer dunklen, amorphen Masse, und zum kleineren Teile aus roten, langen Kristallnadeln besteht,

abgegossen und das feste Produkt mehreremale mit heissem Wasser ausgewaschen und aus viel Alkohol umkristallisiert. Schöne, rotgelbe, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 75°, die sich in heissem Eisessig sehr leicht lösen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

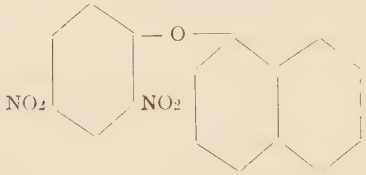
0,1948 gr. Substanz gaben 0,080 gr. H_2O und 0,3972 gr. CO_2.

Berechnet für	*Gefunden:*
$C_{14}H_{13}N_3O_5$	
C = 55,44 %	55,60 %
H = 4,29 %	4,56 %

Auch bei diesem Körper trat durch Kochen mit Anilin Spaltung ein unter Bildung von Dinitrodiphenylamin.

Dinitrochlorbenzol und α Naphtol.

Dinitrophenyl α Naphtylæther.



8,4 gr. Natrium werden in Alkohol gelöst und 50 gr. α Naphtol in alkoholischer Lösung zugegeben, erwärmt, und in eine heisse Lösung von 74 gr. Dinitrochlorbenzol unter Schütteln eingetragen. Das Gemisch färbt sich ziemlich dunkel, und bald fällt ein braungefärbter Kristallbrei aus. Man kocht noch einige Zeit auf dem Wasserbade, giesst dann den Kolbeninhalt in ein Becherglas und lässt erkalten. Nach dem Absaugen und Waschen mit heissem Wasser erhält man ein bereits ziemlich farbloses, gelbliches Produkt, das aus Eisessig, oder vile heissem Alkohol, in welch letzterem es sehr schwer

löslich ist, in gelblichen langen Nadeln auskristallisiert. Mit Tierkohle gekocht, zeigte der Körper nach dreimaligem Umkristallisieren den konstanten Schmelzpunkt 125°. Der Körper wurde gepulvert, bei 110° getrocknet und analysiert.

1) 0,2110 gr. Substanz gaben 0,0687 gr. H_2O und 0,4786 gr. CO_2.

2) 0,1968 gr. Substanz lieferten bei 19° C. und 744 mm. Barometerstand 16,2 cm.³ N.

Berechnet für	*Gefunden*:	
$C_{16}H_{10}O_5N_2$	I.	II.
C = 61,93 %	61,85 %	—
N = 9,03 %	—	9,46 %
H = 3,23 %	3,61 %	—

Diamidophenyl α Naphtylæther.

Zur Reduktion wurde der Nitrokörper in kochendem Eisessig gelöst und heiss in kleinen Portionen zu einem erwärmten Gemisch von alkoholischer Salzsäure, genügend Zinnchlorür und Zinn gegeben, wobei jeweilen unter Essigätherbildung starke Reaktion eintritt, sodass man gut thut, hie und da zu kühlen. Um 50 gr. Substanz zu reduzieren braucht man ca. eine Stunde, und die Reduktion ist zu Ende, wenn in einer Probe mit Wasser keine Trübung mehr eintritt. Nun gibt man noch konzentrierte Salzsäure zu und lässt 1—2 Tage stehen. Öfteres Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt das Auskristallisieren des Zinndoppelsalzes, welches in weissen, warzigen Kristallen ausfällt. Das abfiltrierte, abgepresste Zinndoppelsalz wird in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus der eingeengten, entzinnten Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat abgeschieden, das in langen, glänzend weissen Nadeln ausfällt, die nach mehrmaligem Umkristallisieren, d. h. Auflösen in Wasser und wieder Fällen mit Salzsäure, eine mehr graue Farbe annehmen.

Beim längern Kochen mit Wasser verliert das zweisäurige Salz eine Molekel Salzsäure, und geht in das in Wasser schwerlösliche Monochlorhydrat über, das aus der wässerigen Lösung in grauen, silberglänzenden Schuppen ausfällt. Zwei Chlorbestimmungen bestätigten das Vorhandensein zweier Chlorhydrate. Da das Dichlorhydrat schon beim Trocknen bei 100° Salzsäure verliert, so wurde dasselbe, sowie auch das Monochlorhydrat auf einem Tonteller über Calciumoxyd im Exsiccator getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) Chlorbestimmung des Dichlorhydrates

0,4572 gr. Substanz ergaben
0,3965 gr. Ag Cl = 0,0971 gr. Cl.

Berechnet für	*Gefunden*:
$C_{16}\ H_{16}\ N_2\ Cl_2\ O$	
Cl = 21,98 %	21,24 %

2) Monochlorhydrat:

0,3970 gr. Substanz lieferten
0,1918 gr. Ag Cl = 0,0469 gr. Cl.

Berechnet für	*Gefunden*:
$C_{16}\ H_{15}\ N_2\ Cl\ O$	
Cl = 12,15 %	11,81 %

Dass ich im ersten Falle 0,8 % Chlor zu wenig fand, lässt darauf schliessen, dass der Körper schon beim Trocknen an der Luft Salzsäure verliert.

Schwefelsaures Salz.

Gibt man zu einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes einige cm.³ konzentrierte Schwefelsäure, so scheidet sich, besonders nach Zufügen von Alkohol, nach einiger Zeit das Sulfat in äusserst feinen, filzigen, weissen Nadeln aus, die sich in heissem Wasser lösen und auf Zusatz von Alkohol und einiger Tropfen Schwefelsäure wieder ausfallen. Die Kristalle wurden bei 100° getrocknet und analysiert.

Schwefelbestimmung.

0,2926 gr. Substanz ergaben
0,1896 gr. $BaSO_4$

Berechnet für	*Gefunden*:
$C_{16}H_{16}O_5N_2S$	
$S = 9,19\%$	$8,91\%$

welche Zahl der Formel

$$C_{10}H_7 - O - C_6H_3(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$$

entspricht.

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wird die freie Base in der Kälte mit Ammoniak als weisser amorpher, käsiger Niederschlag gefällt. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und in der Wärme mit so viel Wasser versetzt, bis eben leichte Trübung entsteht, worauf sich nach längerem Stehen die Base in langen, ziemlich dicken, durchsichtigen Nadeln ausscheidet, die bei 82° schmelzen.

Diacetyldiamidophenyl · α · Naphtylæther.

Zur Darstellung dieses Diacetylkörpers liess ich auf ein Gemisch von gleichen Teilen des salzsauren Salzes und wasserfreien Natriums die vierfache Menge Essigsäureanhydrid einwirken. Das Gemisch erwärmte sich von selbst und kam bald ins Kochen. Nachdem die erste, ziemlich heftige Reaktion vorüber, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade digeriert, und darauf die heisse Lösung auf Eis gegossen, wobei das Acetylderivat als öliges Produkt ausfiel. Nachdem das Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Wasser zerstört, kristallisierte der Körper in rötlichen Nadeln aus, die mehreremale mit Tierkohle gekocht, aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert wurden. Es wurden schliesslich völlig weisse Nadeln erhalten,

die den konstanten Schmelzpunkt 185° zeigten. Der Körper wurde bei 100° getrocknet und analysiert. Die gefundenen Zahlen bestätigten das Eintreten von zwei Acetylgruppen.

1) 0,1943 gr. Substanz ergaben 0,1040 gr. H_2O und 0,5093 gr. CO_2.

2) 0,1772 gr. Substanz lieferten bei 19° C. und 746 mm. Druck 13,4 cm.³ N.

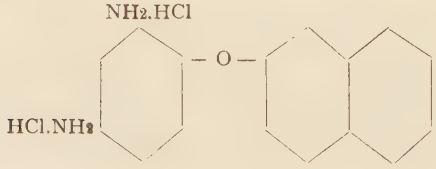
Berechnet für	*Gefunden:*	
$C_{20}H_{18}N_2O_3$	I.	II.
C = 71,85 %	71,48 %	—
H = 5,39 %	5,94 %	—
N = 8,38 %	—	8,71 %

Dinitrochlorbenzol und β Naphtol.

Dinitrophenyl β Naphtylæther.

Dieses Kondensationsprodukt haben schon Nietzki und Ernst [1]) aus den Komponenten mit wasserfreiem Natriumacetat, zur Bindung der frei werdenden Salzsäure, dargestellt. Leichter erhält man den Körper, wenn man, wie beim α Naphtol, zuerst das Naphtolnatrium bildet, und auf dieses Dinitrochlorbenzol einwirken lässt.

Diamidophenyl β Naphtylæther.



Bei der Reduktion kam ich auf folgendem Wege am besten zum Ziele.

---

[1]) Berichte XXXIII, 3429.

Da der Nitrokörper schon bei 95° schmilzt, die Reduktion aber nur in der Wärme vor sich geht, so konnte ich denselben nicht tale quale in die Reduktionsmischung eintragen; denn er schmolz, ballte sich zusammen und wurde nicht angegriffen, da er zu wenig Oberfläche bot. Ich löste deshalb den Körper in Eisessig, und gab diese heisse Lösung zu einem erwärmten Gemisch von alkoholischer Salzsäure, Zinnchlorür und Zinn in kleinen Portionen zu. Auf diese Weise lässt sich der Körper leicht reduzieren. Die jeweilige Essigätherbildung diente quasi auch als Wärmeregulator, indem mir eine zu stürmische Ätherbildung anzeigte, dass die Temperatur zu hoch, und infolgedessen abgekühlt werden müsse. Die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe der Lösung, die je nach Umständen eine hellere oder dunklere Farbe besass, mit Wasser keine Trübung mehr zeigte. Nun wird konzentrierte Salzsäure zugefügt und zirka einen Tag unter öfterem Schütteln sich selbst überlassen. Das Zinndoppelsalz fällt in weissen, festen Kristallen aus, die abfiltriert und abgepresst wurden. Aus der Mutterlauge fällt gewöhnlich durch Einleiten von Salzsäuregas noch Zinndoppelsalz aus. Nach Sättigung der wässerigen Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff, wurde das Schwefelzinn abfiltriert, das Filtrat ziemlich stark eingeengt, bis am Rande des Gefässes Kristalle auftreten, und dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Sofort fällt das Chlorhydrat des Amidokörpers in grossen, glänzenden, weissen Blättchen aus, so dass der ganze Inhalt des Gefässes erstarrt. Auch in verdünnter Salzsäure ist dieser Körper sehr schwer löslich, so dass er nach mehrmaligem Auflösen in Wasser, Kochen mit Tierkohle, und Fällen mit Salzsäure leicht rein erhalten werden konnte. Beim Trocknen bei 100°, sowie bei längerem Kochen in Wasser, verliert der Körper eine Molekel Salzsäure, und geht, analog dem oben beschriebenen Isomeren in das Monochlorhydrat über, das sich vom Dichlorhydrat durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser, durch seine dunklere Farbe und durch andere Kristallisation unterscheidet.

Die freie Base

erhält man durch Versetzen der kalten wässerigen Lösung des salzsauren Diamidophenyl β Naphtyläthers mit Ammoniak. Sie fällt als weisser, amorpher Niederschlag aus, und kristallisiert aus heissem Alkohol, nach Zusatz von Wasser in etwas rötlich gefärbten Nadeln. Ganz weiss erhält man dieselben aus sehr viel kochendem Wasser. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 107°, doch schmilzt die Base schon in kochendem Wasser. Die zuerst im Exsiccator, dann im Trockenkasten bei 100° getrockneten Kristalle wurden der Elementaranalyse unterworfen.

1) 0,1753 gr. Substanz gaben
0,0968 gr. H_2O und 0,4932 gr. CO_2.

2) 0,1950 gr. Substanz lieferten bei 18° C. und 741 mm. Barometerstand 19,3 cm.³ N.

Berechnet für	*Gefunden*:	
$C_{16} H_{14} N_2 O$	I.	II.
C = 76,80%	76,72%	—
H = 5,60%	6,13%	—
N = 11,20%	—	11,36%

Durch Behandeln mit Eisenchlorid in der Wärme entstehen dunkelbraune, schmierige Niederschläge, die sich in Alkohol mit schmutzig rotbrauner Farbe zum Teil lösten, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnten.

Acetylprodukt.

Das Acetylprodukt wurde auf dieselbe Weise wie das oben beschriebene Isomere des α Naphtols dargestellt. Aus verdünntem Alkohol erhielt ich weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 214°, löslich in Alkohol, Essigsäure, unlöslich in Wasser, Äther etc.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Körpers bestätigten das Vorhandensein eines Diacetylderivates.

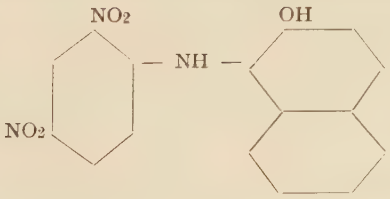
1) 0,1797 gr. Substanz lieferten bei 16° C. und 744 mm. Druck 13,6 cm.³ N.

2) 0,1763 gr. Substanz ergaben 0,913 gr. H_2O und 0,4635 gr. CO_2.

Berechnet für	*Gefunden*:	
$C_{20}H_{18}N_2O_3$	I.	II.
C = 71,85 %	—	71,63 %
H = 5,39 %	—	5,75 %
N = 8,38 %	8,87 %	—
O = 14,37 %	—	—
99,99 %		

Die Dinitrophenyl-Naphtyläther scheinen auch gegen Alkalien beständiger als die Dinitrodiphenyläther zu sein, da z. B. bei 2 : 4 Dinitrophenyl β Naphtyläther durch vier Stunden langes Erhitzen mit Ammoniak in der Bombe bei ca. 105° (Kochsalzlösung) keine Spaltung erfolgte, wie beim Dinitrophenyl o. Nitrophenyläther, bei welchem der Ammoniakrest unter Regenerierung des Phenols in den Dinitrobenzolkern eintrat unter Bildung von Dinitranilin.

Dinitrochlorbenzol und Amido β-Naphtol (1 : 2).



Dinitrophenyl-oxy-Naphtylamin.

Das durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure aus »Orange II«

$$C_6H_4\,(\underset{(4)}{SO_3Na}) - \underset{(1)}{N} = N - C_{10}H_6 \cdot \underset{(2)}{OH}$$

gewonnene Chlorhydrat des Amido β Naphtols (1 : 2) wurde mit 2 : 4 Dinitrochlorbenzol zu kuppeln versucht.

Die æquimolekularen Mengen salzsauren Amido β Naphtols und Dinitrochlorbenzol wurden, in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der, zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure, nötigen Menge von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Gleich nach Beifügung des essigsauren Natrons färbt sich die Lösung tief braun, und es scheidet sich Kochsalz aus. Nach etwa halbstündigem Kochen musste das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt werden, da es, besonders in unreinem Zustande, auch in kaltem Alkohol löslich ist. Durch diese Manipulation fallen aber alle in Wasser unlöslichen Verunreinigungen auch mit aus, und man erhält infolgedessen ein sehr unreines, dunkelbraun bis schwarzes, von feinen Kristallnadeln durchzogenes, schwammiges Produkt. Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und mit Wasser wieder ausgefällt. Auf diese Weise erhielt ich, nach sechsmaligem Umkristallisieren, ein hellbraun-rotes, aus Alkohol in Nadeln kristallisierendes Produkt, das zur weitern Reinigung in das Natronsalz übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke brachte ich diesen Körper in stark verdünnte, kochende Natronlauge, in welcher er sich mit dunkelbrauner Farbe löste. Aus der heiss filtrierten Lösung fällt das Natronsalz in prachtvoll grün schimmernden, dunklen Blättchen aus, die sich aus Wasser, dem etwas Natronlauge beigefügt war, umkristallisieren lassen; doch wird durch zu langes Kochen der Körper zerstört, indem durch die Einwirkung der Natronlauge wahrscheinlich Spaltung eintritt. Dieses Natronsalz wurde nun in seiner alkalisch wässerigen Lösung in der Wärme mit Salzsäure versetzt, und wieder in das freie Phenol übergeführt, das in ziemlich hellbraunen Flocken ausfiel. Diese wurden nun aus Alkohol mehreremale umkristallisiert und mit Tierkohle gekocht, und so gelangte ich schliesslich zu einem, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln von filzartigem Aussehen kristallisierenden Produkte, das den Schmelzpunkt 212—215° zeigte. Da bei dieser Temperatur zugleich Bräunung und Zersetzung eintrat, konnte der genaue Schmelzpunkt nicht konstatiert werden. Dieses Kondensations-

produkt ist löslich in Alkohol und Eisessig, äusserst leicht löslich in Äther, Essigäther, Chloroform und Aceton.

Durch die Analysen des bei 140° getrockneten Körpers wurde seine Bruttoformel bestätigt.

1) 0,1924 gr. gaben bei 9° C. und 728 mm. Barometerstand 21,4 cm.³ N.

2) 0,2057 gr. Substanz lieferten 0,0714 gr. H_2O und 0,4454 gr, CO_2.

3) 0,2002 gr. Substanz ergaben bei 18° C. und 733 mm. Barometerstand 23,4 cm.³ N.

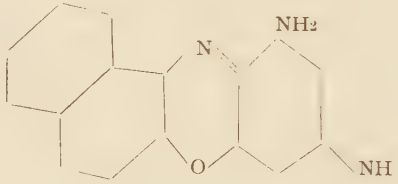
Berechnet für		*Gefunden*:	
$C_{16}H_{11}N_3O_5$	I.	II.	III.
C = 59,07 %	—	59,04 %	—
H = 3,38 %	—	3,85 %	—
N = 12,92 %	12,95 %	—	13,28 %
O = 24,26 %	—	—	—

Durch Behandeln einer kleinen Probe dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid, gelangte ich zu einem aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln kristallisierenden, bei 179—180° schmelzenden Produkte. Aus Mangel an Material wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, aus deren Resultat man aber ziemlich sicher auf den Eintritt einer Acetylgruppe in das Hydroxyl schliessen kann. Die Analyse ergab folgende Zahlen. 0,1518 gr. Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° C. und 732 mm. Druck 15,3 cm.³ N.

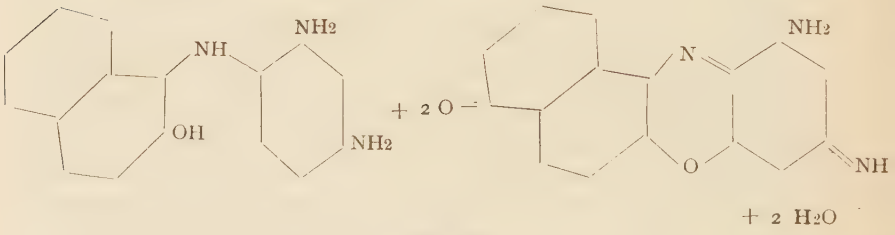
Berechnet für	*Gefunden*:
$C_{18}H_{13}N_3O_6$	
N = 11,44 %	11,55 %

Durch Reduktion mit Salzsäure und Zinnchlorür, und nachheriger Oxydation des salzsauren Amidokörpers mit Eisenchlorid, trat Violetfärbung ein unter Abscheidung eines amorphen dunkeln Pulvers, das sich in Alkohol mit rotvioleter

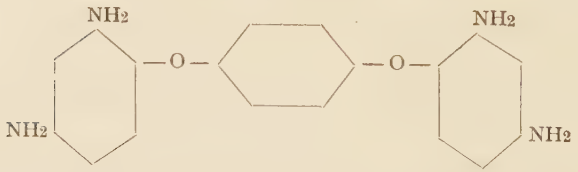
Farbe löste, aber wegen Mangels an Material — waren doch mehrere Wochen erforderlich, um einige Gramme reines Kondensationsprodukt zu erhalten — mussten weitere Versuche mit diesem Körper eingestellt werden. Da hier aber die Bedingungen zur Bildung eines Oxazinfarbstoffes vorhanden sind, d. h. da die para Stelle zum Brückenstickstoff mit einer Amidogruppe besetzt ist, so ist es augenscheinlich, dass hier die rote Färbung von der Bildung eines solchen Farbstoffes herrührt, dem dann die Formel



zukommen müsste, nach der Gleichung



Tetramidodiphenyl p. Dioxybenzol.



Aus dem von Schündelen[1]) dargestellten Tetranitrodiphenylparadioxybenzol — (durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit Hydrochinon) — welches besagter Autor ohne

[1]) Inaug.-Dissert. 1891. Basel.

Erfolg zu reduzieren bemüht war, gelang es mir, ein Reduktionsprodukt zu erhalten, das trotz seiner vier Amidogruppen als freie Base sehr beständig ist.

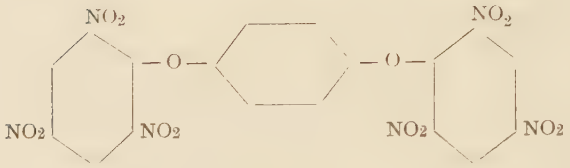
In ein kochendes Gemisch von konzentrierter Salzsäure, Zinnchlorür und Zinn wurde der fein gepulverte Nitrokörper in kleinen Portionen eingetragen, bis jeweilen Lösung eintrat. Ist die Reduktion einmal recht im Gange, so ist ein weiteres Erhitzen meist nicht mehr nötig. Wenn mit Wasser keine Trübung mehr eintritt, wird konzentrierte Salzsäure zugefügt und ca. 12 Stunden stehen gelassen; dass Zinndoppelsalz kristallisiert dann in weissen, bis centimeterlangen Nadeln aus. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte wässerige Lösung wird eingeengt und in der Kälte mit Ammoniak gefällt, und der meistens nicht kristalline Niederschlag aus Alkohol, dem man Wasser bis zur Trübung zugibt, umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren und Kochen mit Tierkohle erhält man diese Base in farblosen, durchsichtigen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 217°. Der bei 120° getrocknete Körper wurde analysiert.

1) 0,2131 gr. Substanz lieferten bei 15° temp. und 745 mm. Druck 32,2 cm.³ N.

2) 0,2088 gr. Substanz ergaben 0,1111 gr. H_2O und 0,5120 gr. CO_2.

Berechnet für	*Gefunden:*	
$C_{18} H_{18} N_4 O_2$	I.	II.
C = 67,08 %	—	66,87 %
H = 5,59 %	—	5,92 %
N = 17,39 %	17,64 %	—
O = 9,94 %	—	—
100,00 %		

Pikrylchlorid und Hydrochinon.



Dipikryl para Dioxybenzol.

Trinitrochlorbenzol und Hydrochinon kondensieren sich sehr leicht unter starker Wärmeentwicklung.

5 gr. Hydrochinon; 2,1 gr. Natrium, 22,5 gr. Pikrylchlorid.

Das Natriumalkoholat wurde zur alkoholischen Hydrochinonlösung gegeben, wobei das Natriumsalz kristallisiert ausfiel. Dieser Kristallbrei wird nun in kleinen Portionen in die heisse alkoholische Pikrylchloridlösung eingetragen, unter jeweiligem heftigem Schütteln, wodurch das Reaktionsprodukt sofort als gelbe kristallinische Masse ausfällt. Dabei ist zu bemerken, dass man nicht umgekehrt die Pikrylchloridlösung zum Hydrochinon, oder zu viel des letztern auf einmal zugeben darf, da sonst zum grössten Teile Trinitrophenetol

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 - O - C_2 H_5$$

gebildet wird, das unter 100° schmilzt und in Alkohol löslich ist.

Die Ausbeute an Dipikrylparadioxybenzol betrug nie mehr als 50% der Theorie, da sich immer noch daneben das Phenetol bildete, das aber leicht vom Hydrochinonäther getrennt werden konnte, da letzterer auch in kochendem Alkohol so viel wie unlöslich ist. Derselbe wurde heiss abfiltriert und zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Da aber dieser Hexanitrokörper in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, (auch in Eisessig lösen sich nur Spuren), so versuchte ich zuletzt noch mit Essigsäureanhydrid. Eine Acetylierung war ja ausgeschlossen, da keine Amido- oder Hydroxylgruppe vorhan-

den war. Der Versuch gelang. Der Körper löste sich darin ziemlich reichlich, und fiel beim Erkalten in schönen, fast farblosen, nur etwas gelblich gefärbten Blättchen aus. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus diesem etwas ungewöhnlichen Lösungsmittel wurde der Körper bei 150° getrocknet und analysiert. Sein Schmelzpunkt liegt über 270°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,1996 gr. Substanz lieferten bei 16° C. Temperatur und 742 mm. Druck 27,8 cm.³ N.

2) 0,2108 gr. Substanz gaben 0,0372 gr. H_2O und 0,3176 gr. CO_2.

Berechnet für	*Gefunden*:	
$C_{18} H_8 N_6 O_{14}$	I.	II.
C = 40,60%	—	41,0%
O = 42,10%	—	—
H = 1,51%	—	1,96%
N = 15,79%	16,13%	—
100,00%		

Die obige Formel ist dadurch genügend bestätigt.

Während das Tetranitrodiphenylparadioxybenzol aus Anilin umkristallisiert werden konnte, tritt hier beim analogen Hexanitrokörper Spaltung ein unter Bildung von Trinitro- (2 : 4 : 6) diphenylamin, ein neuer Beweis für die Lockerung der Bindung durch Eintritt neuer Nitrogruppen, und des acidificierenden Einflusses derselben, indem die Bindung mit dem (negativen) Sauerstoff gelöst wird und der starke Basenrest an seine Stelle tritt.

Durch Kochen mit wässerigem Ammoniak entsteht das bei 188° schmelzende, von Pisani [1]) entdeckte Pikramid,

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 \cdot NH_2.$$

---

[1]) Annalen, 92, 326.

Das Hexanitroprodukt wurde nun zwecks partieller Reduktion in alkoholischem Ammoniak suspendiert und kalt Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es trat gleich dunkle Rotfärbung ein. Nach und nach erwärmte sich das Gemisch und wurde heiss und blieb so längere Zeit, dann kühlte es sich wieder ab. Unterdessen hatte sich der gelbe Brei in schöne rote Nadeln mit bläulichem Schimmer verwandelt. Dieselben wurden abfiltriert, ausgewaschen und aus ziemlich viel Wasser einigemale umkristallisert, und bei 120° getrocknet, der Analyse unterworfen. Ein Schmelzpunkt konnte nicht konstatiert werden, da bei 260° Bräunung und Zersetzung eintrat.

Ich vermutete, durch diese partielle Reduktion zu einem Tetranitrodiamidoparadioxybenzol gelangt zu sein, und die dunkle, schöne Färbung, sowie die Beständigkeit dieses Körpers verstärkte mich in dieser Vermutung; allein ich war sehr erstaunt, bei der Stickstoffbestimmung fast doppelt so viel Stickstoff zu finden, als dieser Körper haben müsste. Ich untersuchte nun denselben weiter, da ein Analysenfehler von solcher Grösse ausgeschlossen war. Die Nadeln lösten sich sehr leicht in kalter verdünnter Salzsäure, was sonst bei mehrfach nitrierten Körpern, auch wenn sie eine Amidogruppe besitzen, nicht zu geschehen pflegt. Auf Zusatz von Ammoniak zur salzsauren Lösung fällt die freie Base sofort wieder aus in prachtvollen, goldglänzenden, bronzefarbenen Schuppen oder Nadeln. So charakteristisch sieht das Produkt, auf diese Weise gefällt, aus, dass man dasselbe, einmal gesehen, nicht wieder vergisst. Die Ähnlichkeit dieses Körpers mit dem, kurze Zeit vorher in demselben Laboratorium, von Nietzki und H. Hagenbach[1]) dargestellten Triamidonitrobenzol, das durch Reduktion des Pikramids durch Schwefelammonium erhalten wurde (in der Hitze), musste sofort auffallen, und dass ich dieses Triamidonitrobenzol vor mir hatte, unterlag nun keinem Zweifel mehr, da sowohl Schmelzpunkt, Stickstoffbestimmung, als auch seine andern Eigenschaften mit denjenigen des Hagenbach'schen Körpers übereinstimmten. Um

[1]) Inaugural-Dissertation 1897, Basel.

ganz sicher zu sein, wurde noch eine Kohlenstoffbestimmung ausgeführt. Die roten Nadeln wurden noch einmal aus heissem Wasser, worin sie sich mit gelber Farbe lösen, und zuletzt noch aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkristallisiert.

1) 0,2190 gr. Substanz lieferten bei 22° C. Temperatur und 736 mm. Druck 67 cm.³ N.

2) 0,2196 gr. Substanz gaben
0,1058 gr. H_2O und 0,3462 gr. CO_2.

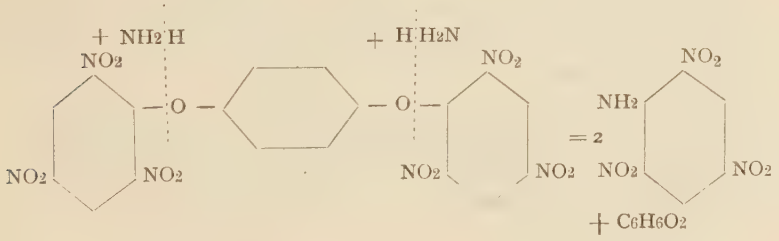
Berechnet für	*Gefunden*:	
$C_6H_8N_4O_2$	I.	II.
C = 42,86%	—	42,98%
H = 4,77%	—	5,34%
N = 33,33%	33,74%	—

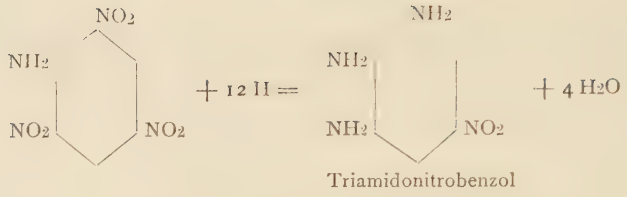
Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure gelangte ich zum Hagenbach'schen unsymmetrischen Tetramidobenzol, durch Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid in der Kälte zu dem charakteristischen Chlorhydrat des Diamidochinonimids.

Durch das Einleiten von Schwefelwasserstoff in das ammoniakalische Gemisch des Kondensationsproduktes, wurde dasselbe also nach dreifacher Richtung hin verändert:

1) Spaltung,
2) Eintritt einer Amidogruppe,
3) Reduktion je zweier Nitrogruppen,

nach der Gleichung



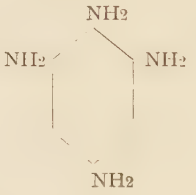


Triamidonitrobenzol

Durch Ansäuren des Filtrates der Reduktionslösung mit Salszäure, und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels, konnte beim Kochen mit Eisenchlorid deutlich Chinongeruch wahrgenommen werden, ein Beweis, dass das Hydrochinon regeneriert wird.

Es bildeten sich bei der partiellen Reduktion auch kleine Mengen von Diamidodinitrobenzol, welches aber durch seine Schwerlöslichkeit in verdünnter Salzsäure leicht vom Triamidokörper getrennt werden konnte.

Ich gelangte also auf leichte Weise zu dem von Salkowsky[1]) und Hepp[2]) vergebens gesuchten, von H. Hagenbach kurze Zeit vorher auf ähnliche Weise dargestellten unsymmetrischen Tetramidobenzol, von der Formel



mit dem einzigen Unterschied, dass bei Hagenbach nur Reduktion, im vorliegenden Falle, durch dieselbe Reaktion, neben der Reduktion noch Spaltung und Amidierung des Körpers verursacht wurde.

Die einfachste Darstellung des unsymmetrischen Tretramidobenzols wäre nun meiner Ansicht nach die folgende:

---

[1]) Annalen 174, 260.

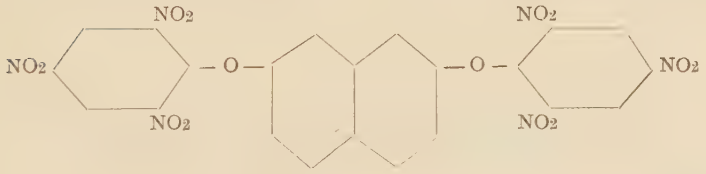
[2]) Annalen 215, 350.

Molekulare Mengen Pikrylchlorid und metallisches Natrium in alkoholischen Lösungen werden zusammengebracht, wobei unter Erwärmung sofort das Trinitrophenetol

$$C_6 H_2 (NO_2)_3 - O - C_2 H_5$$

unter Bildung von Chlornatrium entsteht. Ohne das Reaktionsprodukt zu isolieren wird nun einfach genügend Ammoniak (alkoholisches) zugegeben, und in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, nach dem Erkalten abfiltriert, in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, und mit Ammoniak das Triamidonitrobenzol gefällt, das leicht völlig rein erhalten werden kann. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure in der Kälte geht dasselbe leicht in das salzsaure Tetramidobenzol über.

Pikrylchlorid und 2 : 7 Dioxynaphtalin.



Dipikryldioxynaphtalin.

15 gr. Pikrylchlorid,
5 gr. 2 : 7 Dioxynaphtalin,
1,5 gr. Natrium

wurden zwecks Kondensation ganz gleich wie beim oben beschriebenen analogen Hydrochinonkörper behandelt. Das Kondensationsprodukt ist eine gelbe, kristallinische Masse, die in Alkohol schwer, in siedendem Eisessig genügend löslich ist, und aus letzterm Lösungsmittel in hochgelben, feinen filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 250° kristallisiert.

Dieselben wurden bei 150° getrocknet und analysiert.

1) Aus 0,2084 gr. Substanz wurden bei 15° C. und 744 mm. Druck 26,2 cm.³ N erhalten.

2) 0,2085 gr. Substanz gaben 0,0398 gr. H_2O und 0,3474 gr. CO_2.

Berechnet für	*Gefunden:*	
$C_{22} H_{10} O_{14} N_6$	I.	II.
C = 45,34%	—	45,39%
H = 1,72%	—	2,12%
N = 14,43%	14,70%	—
O = 38,51%	—	—
100,00%		

Obige Formel wurde also durch die Analyse bestätigt.

Der Körper verhält sich ganz gleich, wie sein Analogon des Hydrochinons.

Mit Anilin gekocht wird Trinitrodiphenylamin, mit Ammoniak Pikramid gebildet. Durch Reduktion mit Schwefelammonium entsteht ebenfalls Triamidonitrobenzol.

Diese beiden Hexanitrokörper können, ohne Zersetzung zu erleiden, nur in der Kälte reduziert werden.

Nach folgendem Verfahren gelangte ich am besten zum Ziele.

Zu einem kalten Gemisch von ca. 100 gr. Zinnchlorür, 100 gr. metallischem Zinn und 400 gr. alkoholischer Salzsäure, wurden in der Kälte nach und nach in kleinen Portionen ca. 30 gr. fein gepulvertes Hexanitrodiphenyl p. dioxybenzol, unter immerwährendem Schütteln und öfterem Kühlen — die Temperatur soll nicht über 20° gehen — eingetragen, was eine Zeit von zirka 2 Stunden in Anspruch nimmt. Nach 24stündigem Stehenlassen in der Kälte wird das weisse Zinndoppelsalz abgesogen, abgepresst, in möglichst wenig Wasser gelöst und entzinnt. In das zinnfreie Filtrat wird nun unter starker Eiskühlung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet,

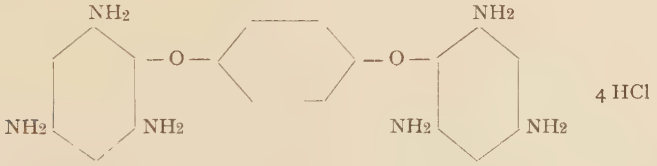
wodurch das salzsaure Salz in weissen Prismen oder Blättchen ausfällt, die nun noch von dem ebenfalls ausgeschiedenen Schwefel zu trennen sind, durch auflösen in Wasser, filtrieren und wiederfällen mit Salzsäuregas. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurden die weissen Kristalle bei 100° bis zum nahe konstanten Gewicht getrocknet, um eine Chlorbestimmung auszuführen.

0,3434 gr. Substanz lieferten
0,3920 gr. Ag Cl = 0,0959 gr. Cl.

Berechnet für	*Gefunden*:
4 H Cl	
Cl = 28,2 %	27,92 %

Durch das Trocknen bei 100° wurden also zwei Molekel Salzsäure abgespalten, und die Farbe ging auch von weiss in ein gelbliches grau über.

Diesem Reduktionsprodukte käme also folgende Formel zu:



Hexamidodiphenylparadioxybenzolchlorhydrat.

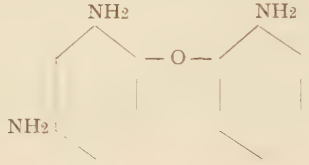
Noch schwieriger zu reduzieren ist das Hexanitrodiphenyldioxynaphtalin. Das Zinndoppelsalz scheidet sich gewöhnlich erst nach einiger Zeit auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure kristallinisch aus. Tritt einmal zu starke Erwärmung ein, so scheidet sich ein harziger Körper aus, der beim Kochen mit Wasser in ein eigentümliches, gelbes, durchscheinendes, hornartiges Produkt übergeht, das gegen alle Lösungsmittel, sogar gegen konzentrierte Schwefelsäure indifferent blieb, und nicht weiter untersucht wurde.

Das Chlorhydrat wurde auf dieselbe Weise wie sein Analogon des Hydrochinons dargestellt, fällt aber gewöhnlich

erst nach Zusatz von Alkohol aus der konzentrierten salzsauren Lösung als weisse, derbe Kristalle aus, die beim Trocknen Salzsäure verlieren und eine graugrünliche Farbe annehmen, und die sich in Wasser erst wieder nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure lösen. Mit Ammoniak fällt die Base, wie bei allen diesen Körpern, amorph aus.

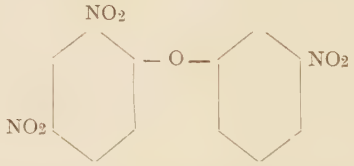
Zusammenstellung der Resultate.

1) Durch Reduktion des 2 : 4 Dinitrophenyl-ortho-Nitrophenyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein Triamidodiphenyläther.



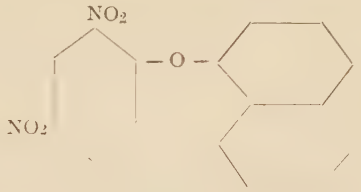
2) Durch Reduktion des isomeren para-Körpers erhält man das salzsaure Salz des entsprechenden Triamidodiphenyläthers, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Triacetylprodukt übergeht.

3) Durch Kondensation von meta Nitrophenol mit 2 : 4 Dinitrochlorbenzol, entsteht ein dritter Trinitrodiphenyläther,



4) Durch Reduktion und Behandeln des gebildeten Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Triacetyltriamidodiphenyläther.

5) Durch Einwirkung von 2 : 4 Dinitrochlorbenzol auf alkalische α Naphtollösung entsteht der Dinitrophenyl-α-Naphtyläther.



6) Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieser Nitrokörper in das Dichlorhydrat des entsprechenden Amidoproduktes über.

7) Durch Kochen des Diamidophenyl α Naphtyläther-dichlorhydrates mit Wasser entsteht das Monochlorhydrat.

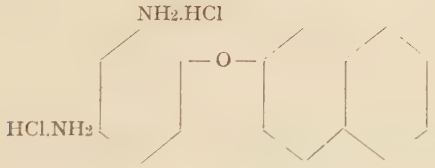
8) Mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung entsteht das Sulfat

$$C_6 H_3 (N H_2)_2 - O - C_{10} H_7 \cdot H_2 S O_4.$$

9) Mit Essigsäureanhydrid behandelt, geht das Amidoprodukt in den Diacetyldiamido α Naphtyläther über.

10) Auf Zusatz von Ammoniak zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates erhält man die freie Base.

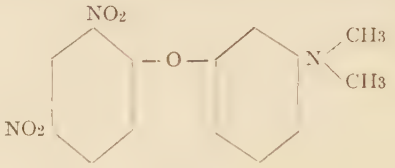
11) Durch Reduktion des 2 : 4 Dinitrophenyl β Naphtyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht der entsprechende salzsaure Amidokörper.



12) Durch Ammoniak in der Kälte wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates die freie Base erhalten.

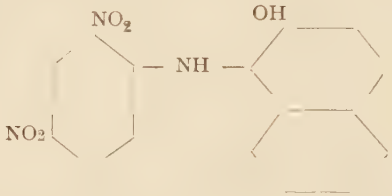
13) Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht der Diacetylkörper.

14) 2:4 Dinitrochlorbenzol und Dimethylmetamidophenol kondensieren sich zu Dinitrodiphenyl-dimethylmetamidophenyl-äther.

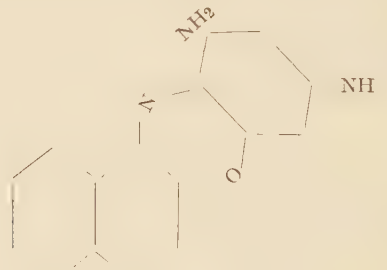


15) Die Reduktionsprodukte dieser sämtlicher Körper bilden durch Oxydation keine Oxazinfarbstoffe, da die para-Stellen zum Brückenstickstoff unbesetzt sind.

16) Amido β Naphtol 1 : 2 und 2 : 4 Dinitrochlorbenzol reagieren auf einander unter Bildung von ortho Oxynaphtyl 2 : 4-dinitrophenylamin.

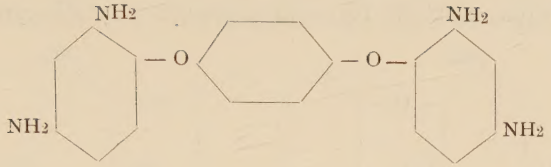


17) Durch Reduktion desselben und Oxydation mit Eisenchlorid entsteht ein violetroter Körper, welchem die Formel

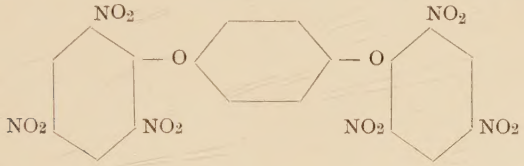


zukommen dürfte.

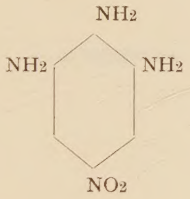
18) Durch Reduktion des Tetranitrodiphenylparadioxybenzols mit Zinnchlorür und Salzsäure und Versetzen des gebildeten Chlorhydrates mit Ammoniak erhält man die freie Base, das Tetramidodiphenylparadioxybenzol



19) Pikrylchlorid und Hydrochinon reagieren mit einander unter Bildung eines Hexanitrodiphenylparadioxybenzols.



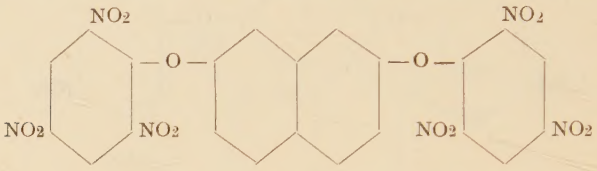
20) Durch Reduktion dieses Körpers mit Schwefelammon entsteht unter Spaltung desselben Triamidonitrobenzol,



das durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in das unsymmetrische Tetramidobenzol übergeht.

21) Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht der Hexanitrokörper in das salzsaure Salz des Hexamidokörpers über.

22) Durch Kondensation von Pikrylchlorid und 2 : 7 Dioxynaphtalin entsteht Hexanitrodiphenyl 2 : 7 Dioxynaphtalin,



das durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in den Hexamidokörper übergeführt wird; in alkalischer Lösung mit Schwefelammon reduziert, entsteht ebenfalls Triamidonitrobenzol unter Spaltung der Molekel.